

明細書

固体酸化物形燃料電池

5 技 術 分 野

本発明は、燃料電池に関し、より詳しくは、主に燃料ガスと酸化剤ガスとの混合ガス中において安定的に発電する固体酸化物形燃料電池に関する。

技術背景

10 従来より、固体酸化物形燃料電池のセルデザインとして、平板型、円筒型などが提案されている。

平板型セルは、板状の電解質の表面及び裏面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、こうして形成されたセルはインターコネクタ（セパレーター）を介して複数個積層された状態で使用される。インターコネクタ（セパレーター）は単セルを直列或いは並列に接続するとともに、各セルに供給される燃料ガスと酸化剤ガスとを完全に分離する役割を果たしている。また、各セルとセパレーターとの間にはガスシールが施されている（例えば、特開平5-3045号公報）。しかしながら、この平板型セルでは、セルに対して圧力をかけてガスシールを施すため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特開平5-94830号公報）。円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

また、平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質の薄膜化が要求され、電解質材料のオーミックな抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を、固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料ガスおよび酸化剤ガスの混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特開平 8 - 2 6 4 1 9 5 号公報）。この燃料電池によれば、燃料ガスと酸化剤ガスとを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

また、この非隔膜式固体酸化物形燃料電池では、燃料極と空気極とが固体電解質の同一面上に近接して形成され、酸素イオンの伝導が固体電解質の主に表層付近で起こると考えられているため、平板型や円筒型のように電解質の厚みが電池の性能に大きく影響することは無い。したがって、電池の性能を維持したまま電解質の厚みを増すことができ、これによって脆弱性を改善することが可能となる。

上記のように、従来の固体酸化物形燃料電池では、電解質の厚みを増すことで脆弱性を改善している。ところが、電池反応に寄与するのは電解質の主に表層付近であることが多いことから、このように電解質の厚みを増したとしても電池としての性能が大きく向上するわけではなく、電解質の厚みを増すことでかえって製造コストが高くなるという問題がある。

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池を提供することを目的とする。

発 明 の 開 示

本発明に係る第 1 の固体酸化物形燃料電池は、上記問題を解決するためになされたものであり、基板と、当該基板の一方面に配置される電解質と、当該電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極及び空気極からなる少なくとも 1 つの電極体とを備えている。

上記燃料電池においては、前記基板の他方面に配置される電解質と、当該電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極及び空気極からなる電極体とをさらに備えていることが好ましい。

電極体は、基板の各面に電解質を介して複数個配置することができる。このとき、これら電極体は、燃料電池上に配置されるインターコネクタによって接続してもよいし、この燃料電池が配置される装置側にインターコネクタを設けておき、燃料電池がセットされたときに電極体が装置のインターコネクタによって接続
5 されるように構成することもできる。

また、電解質において、隣接する電極体の間には、これらを仕切る溝が形成されていることが好ましい。この溝は、電解質を貫通し前記基板にまで達するように形成することもできる。

或いは、電解質が、隣接する電極体の間で分断されるようにすることもできる
10 。このとき、隣接する前記電解質の間には、絶縁材料が配置されていることが好ましい。このようにすることにより、インターコネクタでの接続を容易にし、電解質同士を確実に分断することができる。

上記燃料電池においては、電解質を、印刷によって形成することが好ましい。或いは、電解質を板状またはシート状に形成し、当該電解質を接着剤を介して基板に取り付けることもできる。
15

上記燃料電池においては、電極体が、一方の電極の周囲を所定間隔において他方の電極が取り囲むように構成されていることが好ましい。

また、本発明に係る第2の固体酸化物形燃料電池は、電解質、燃料極及び空気極を有する単電池セルを複数個備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記複数の単電池セルを支持する基板とを備え、前記各単電池セルの電解質は、所定間隔
20 をおいて基板上に配置されている。

単電池セルは、基板の各面に複数個配置することができる。このとき、これら単電池セルは、燃料電池上に配置されるインターコネクタによって接続してもよいし、この燃料電池が配置される装置側にインターコネクタを設けておき、燃料電池がセットされたときに単電池セルが装置のインターコネクタによって接続されるように構成することもできる。
25

この燃料電池においては、電解質が、印刷によって形成されていることが好ましい。或いは、電解質が板状に形成され、当該電解質が接着剤を介して基板に取り付けられるようにすることもできる。

上述した各燃料電池においては、基板が、セラミックス材料から構成されていることが好ましい。

図面の簡単な説明

- 5 図1は、本発明に係る燃料電池の第1実施形態の一部拡大断面図である。
図2は、図1の概略平面図である。
図3は、図1に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。
図4は、本発明の第2実施形態に係る燃料電池の一部断面図（a）及び概略平面図（b）である。
- 10 図5は、図4に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。
図6は、本発明の第3実施形態に係る燃料電池の一部断面図（a）及び概略平面図（b）である。
図7は、図6に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。
図8は、第3実施形態に係る燃料電池の製造方法の他の例を示す図である。
- 15 図9は、本発明に係る燃料電池の他の例を示す断面図である。
図10は、本発明に係る燃料電池のさらに他の例を示す平面図である。
図11は、図6の他の例を示す断面図である。
図12は、本発明に係る燃料電池のさらに他の例を示す平面図である。
図13は、図12の一部拡大断面図である。
- 20 図14は、図6の他の例を示す断面図（a）及び概略平面図（b）である。
図15は、実施例1に係る燃料電池の平面図（a）及び断面図（b）である。
図16は、実施例3に係る燃料電池の平面図（a）及び断面図（b）である。
図17は、実施例4に係る燃料電池の断面図である。

25 発明を実施するための最良の形態

（第1実施形態）

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第1実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の一部断面図であり、図2はこの燃料電池の概略平面図である。

図1及び図2に示すように、この燃料電池は、シート状の基板1と、その一方面上に積層された電解質3とを備えており、電解質3上の同一面には一対の燃料極5と空気極7とからなる電極体（単電池セル）Eが複数個配置されている。各電極体Eにおける燃料極5及び空気極7は帯状に形成され、所定間隔をおいて配置されている。このとき、燃料極5と空気極7との間の間隔は、例えば1～500 μm とすることが好ましく、10～500 μm とすることがさらに好ましい。

電解質3上には、上述のように複数の電極体Eが形成されており、これらはインターコネクタ9を介して直列に接続されている。すなわち、各電極体Eにおける空気極7と、これに隣接する電極体Eの燃料極5とがインターコネクタ9によって接続されている。

次に、上記のように構成された燃料電池の材質について説明する。基板1は、電解質3との密着性に優れた材料で形成されることが好ましく、具体的には、SUS、またはアルミナ系材料、シリカ系材料、チタン系材料等のセラミックス系材料を好ましく用いることができる。特に、1000℃以上の耐熱性に優れたセラミックス系材料を用いることが好ましい。なお、基板1の厚みは、50 μm 以上とすることが好ましい。

電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば、サマリウムやガドリニウム等をドーブしたセリア系酸化物、ストロンチウムやマグネシウムをドーブしたランタン・ガレード系酸化物、スカンジウムやイットリウムを含むジルコニア系酸化物などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を用いることができる。また、電解質3の膜厚は、10～5000 μm であることが好ましく、50～2000 μm であることがさらに好ましい。

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の平均粒径は、好ましくは10 nm～100 μm であり、さらに好ましくは50 nm～50 μm であり、特に好ましくは100 nm～10 μm である。なお、平均粒径は、例えば、JIS Z 8901にしたがって計測することができる。

燃料極5は、例えば、金属触媒と酸化物イオン導電体からなるセラミックス粉

末材料との混合物を用いることができる。このとき用いられる金属触媒としては、ニッケル、鉄、コバルトや、貴金属（白金、ルテニウム、パラジウム等）等の還元性雰囲気中で安定で、水素酸化活性を有する材料を用いることができる。また、酸化物イオン導電体としては、蛍石型構造又はペロブスカイト型構造を有するものを好ましく用いることができる。蛍石型構造を有するものとしては、例えばサマリウムやガドリニウム等をドーブしたセリア系酸化物、スカンジウムやイットリウムを含むジルコニア系酸化物などを挙げることができる。また、ペロブスカイト型構造を有するものとしてはストロンチウムやマグネシウムをドーブしたランタン・ガレド系酸化物を挙げることができる。上記材料の中では、酸化物イオン導電体とニッケルとの混合物で、燃料極 4 を形成することが好ましい。なお、酸化物イオン導電体からなるセラミックス材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1 種類を単独で、或いは 2 種類以上を混合して使用することができる。また、燃料極 5 は、金属触媒を単体で用いて構成することもできる。

空気極 7 を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型構造等を有する Co 、 Fe 、 Ni 、 Cr 又は Mn 等からなる金属酸化物を用いることができる。具体的には $(\text{Sm}, \text{Sr}) \text{CoO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr}) \text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr}) \text{CoO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr}) (\text{Fe}, \text{Co}) \text{O}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr}) (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}) \text{O}_3$ などをの酸化物が挙げられ、好ましくは、 $(\text{La}, \text{Sr}) \text{MnO}_3$ である。上述したセラミックス材料は、1 種を単独で、或いは 2 種以上を混合して使用することができる。

上記燃料極 5、及び空気極 7 は、上述した材料を主成分として、さらにバインダー樹脂、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。より詳細には、上記主成分とバインダー樹脂との混合において、上記主成分が 50～95 重量%となるように、バインダー樹脂等を加えることが好ましい。そして、これら空気極 3、燃料極 5 の膜厚は焼結後に $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ となるように形成するが、 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

また、電解質 3 も、上記燃料極 5 及び空気極 7 と同様に、上述した材料を主成

分として、バインダー樹脂、有機溶媒などが適量加えられることにより形成されるが、上記主成分とバインダーとの混合において、上記主成分が80重量%以上となるように混合されることが好ましい。さらには、上述した材料からなる粉末を一軸プレス成形後、CIP成形し、所定の温度及び時間で焼成したものを所望の厚み、大きさの板状、シート状に切断して用いてもよい。そして、この板状、シート状の電解質3を接着剤を介して基板1に貼り付けることで、燃料電池を構成することもできる。なお、電解質3を印刷で形成する場合には、基板1と電解質3との間に、両者の熱膨張係数の中間の値を示す接着材料からなる応力緩和層を介在させることが好ましい。こうすることで、両者の膨張係数の相違から、焼結時において薄膜の電解質に割れが生じるのを防止することができる。

上記のように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず、電極体Cが形成された基板1の一面上に、メタンやエタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気等の酸化剤ガスとの混合ガスを高温の状態（例えば、400～1000℃）で供給する。これにより、燃料極5と空気極7との間の電解質3の主に表層付近で、イオン伝導が起こって発電が行われる。

上記のような構造の燃料電池では、電解質3の表層付近以外の部分が電池反応に大きくは寄与していないことから、電池性能を損なわない程度の一定の厚みまで電解質3を薄膜化することで、製造コストを低減することが可能となる。そこで、本実施形態に係る燃料電池では、電解質3が基板1上に支持されているため、電解質3を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。

また、複数の電極体E間を上記のようにインターコネクタ9で直列に接続することによって高電圧の取り出しが可能となる。インターコネクタ9は、Pt, Au, Ag, Ni, Cu, SUS等の導電性金属、或いは金属系材料、又はLa (Cr, Mg) O₃, (La, Ca) CrO₃, (La, Sr) CrO₃などのランタン・クロマイト系等の導電性セラミックス材料によって形成することができ、これらのうちの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。また、これらの材料に上述したバインダー樹脂等の添加物を加えることもできる。

さらに、インターコネクタ 9 は絶縁層を介して電解質 3 上に形成されていてもよい。この場合、絶縁層の材料は、耐熱性の観点からセラミックス系材料であることが好ましい。ここで用いられるセラミックス系材料としては、例えばアルミナ系材料、シリカ系材料、又はチタニア系材料を例示することができる。このようにインターコネクタ 9 が絶縁層を介して電解質 3 上に配置されると、インターコネクタ 9 と電解質 3 との電氣的な接触を防止することができる。そのため、次のような利点がある。従来のようにインターコネクタを電解質上に形成して隣接する電極体間を接続すると、インターコネクタは導電性、及び電極反応と同様のイオン伝導性を示す場合もあることから電極と同様に働くことがあり、本来の起電力を減少させるおそれがあった。これに対して、上記のように構成すると、インターコネクタ 9 と電解質 3 とが電氣的に非接触状態となるため、起電力の減少を防止することができる。また、起電力が不安定になることも防止でき、所望の出力特性を得ることができる。

次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を、図 3 を参照しつつ説明する。まず、上述した電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれにバインダー樹脂、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷に適合するように $10^3 \sim 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度であることが好ましい。同様に、インターコネクタ用ペーストも、上述した粉末材料にバインダー樹脂等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述したものと同一である。

次に、基板 1 上にスクリーン印刷法によって電解質ペーストを塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結を行うことにより、電解質 3 を形成する（図 3 (a)）。続いて、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により電解質上の複数箇所に帯状に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、複数の燃料極 5 を形成する（図 3 (b)）。これに続いて、各燃料極 5 と対向する位置それぞれに、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、複数の電極体 C を形成する（図 3 (c)）。最後に、複数の電極体 C を直列に接続するように、電極体 C 間にインターコネクタ用ペーストをスク

リーン印刷法によって線状に塗布し、インターコネクタ 9 を形成する（図 3（d））。

ところで、上記燃料電池では、隣接する電極体間に電解質が存在しているため、発電時にはこの電解質が酸素イオンの移動する経路となり得る。そのため、電
5 極体間の電解質と、この電解質を挟む燃料極及び空気極が燃料電池を構成して発電することがある。これにより、本来の単電池セルの起電力と、単電池セル間に形成される電池の起電力とが打ち消し合い、内部短絡状態となるため、燃料電池全体の起電力が下がることが考えられる。したがって、電極体の数を増やしても、全体としての起電力は、「1 個の電極体による起電力×電極体の数」にはなら
10 ない場合もある。以下、この点を考慮した、本発明に係る第 2 実施形態を説明する。

（第 2 実施形態）

次に、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第 2 実施形態について説明する。
図 4 は、本実施形態に係る燃料電池の側面図（a）及び平面図（b）である。こ
15 こでは、電極体を 2 個有する燃料電池について説明する。

図 4 に示すように、この燃料電池は、シート状の基板 1 と、その一方面上に形成された電解質 3 とを備えており、電解質 3 上の同一面には一対の燃料極 5 と空気極 7 とからなる電極体 E が 2 個配置されている。各電極体 E の構成は、第 1 実施形態と同様である。そして、各電極体 E の間には、これらを仕切る溝 V が形成
20 されている。また、この溝 V をまたぐように、一方の電極体 E₁ の空気極 7 と、これに隣接する他方の電極体 E₂ の燃料極 5 とがインターコネクタ 9 によって接続されている。インターコネクタ 9 の一部は、この溝 V に入り込んだ状態となっている。

この実施形態における基板 1、電解質 3、燃料極 5、空気極 7、及びインター
25 コネクタ 9 を形成する材料は、上記第 1 実施形態で示したものと同一であるため、詳しい説明を省略する。また、発電方法も第 1 実施形態と同様である。

以上のように、本実施形態によれば、両電極体 E₁、E₂ の間の電解質 3 に、残りの電解質 3 の厚さ R よりも深い溝深さ D（例えば D = 800 μm, R = 200 μm）となる溝 V を形成しているため、両電極体 E₁、E₂ 間の電解質 3 における

酸素イオンの移動する経路を低減することができる。その結果、発電が極力抑えられ、電圧の低下を防止することができる。なお、溝Vの幅は、後述する第3実施形態と同様に1～5000 μ mとすることが好ましい。

次に、上記燃料電池の製造方法について図5を参照しつつ説明する。ここで、
5 使用する電解質用ペースト、燃料極用ペースト、空気極用ペースト、及びインターコネクタ用ペーストは、第1実施形態で示したものと同一である。まず、図5(a)～図5(c)に示すように、基板1上に、電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成する。ここまでの形成方法は、第1実施形態と同様である。

次に、電解質基板3上の両電極体E₁、E₂の間に溝Vを形成する(図5(d)
10)。このとき、溝Vは、例えば、ブラスト加工、レーザ加工、切削加工等で形成することができる。最後に、図5(e)に示すように、一方の電極体E₁の燃料極5と他方の電極体E₂の空気極7との間にインターコネクタ用ペーストを塗布してインターコネクタ1を形成すると、図4に示す燃料電池が完成する。

ところで、この実施形態では、電極体間の電解質に溝を形成することで、酸素
15 イオンの移動する経路を低減することができ、電極体間の発電を抑えるようにしているが、インターコネクタで接続される電極体間の電解質を完全に分断することもできる。以下、これについて、説明する。

(第3実施形態)

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第3実施形態について図面を参照
20 しつつ説明する。図6は、本実施形態に係る燃料電池の一部断面図(a)及び概略平面図(b)である。

図6に示すように、この燃料電池は、シート状の基板1と、その一方向上に配置された複数の単電池セルC(ここでは、2個を表示C₁、C₂)とを備えており、各単電池セルCはインターコネクタ9によって直列に接続されている。

25 各単電池セルCは、基板1の一方向上に配置される矩形状の電解質3と、この電解質3の同一面上に配置される一対の燃料極5及び空気極7と備えている。各単電池セルCの電解質3は、隣接する単電池セルCの電解質3と所定間隔を置いて隙間Sを形成するように配置されており、その間隔は例えば10～5000 μ mとすることが好ましく、10～500 μ mとすることがさらに好ましい。また

、各電解質 3 上の燃料極 5 及び空気極 7 は帯状に形成され、所定間隔をおいて配置されている。このとき、燃料極 5 と空気極 7 との間の間隔 L は、例えば 1 ～ 5 0 0 0 μm とすることが好ましく、1 0 ～ 5 0 0 μm とすることがさらに好ましい。また、図 2 に示すように、この燃料電池において両端に配置された電極、つまり一方の単電池セル C_1 の燃料極 5、及び他方の単電池セル C_2 の空気極 7 には電流を取り出すための集電部 8 がそれぞれ形成されている。

インターコネクタ 9 は、上述のように隣接する単電池セル C 間を接続しており、具体的には一方の単電池セル C_1 の空気極 7 と他方の単電池セル C_2 の燃料極 5 とを接続している。このとき、インターコネクタ 9 は、電解質 5 上に形成されるとき、隣接する単電池セル C の間では基板 1 上に配置され隙間 S を横断するように形成される。

この実施形態における基板 1、電解質 3、燃料極 5、空気極 7、及びインターコネクタ 9 を形成する材料は、上記第 1 実施形態で示したものと同一であるため、詳しい説明を省略する。また、発電方法も第 1 実施形態と同様である。なお、集電部 8 の材料は、インターコネクタと同じである。

以上のように本実施形態に係る燃料電池では、基板 1 によって電解質 3 が支持されているため、上記各実施形態と同様に、電解質 3 を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。また、上記燃料電池では、各単電池セル C が隙間を介して分離して配置され、インターコネクタ 9 によって接続されている。したがって、単電池セル C 間に電解質 3 が存在しないため、酸素イオンが単電池セル C 間で移動するのを防止することができ、単電池セル間に燃料電池が形成されるのを防止することができる。その結果、燃料電池の起電力が低下するのを防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を、図 7 を参照しつつ説明する。まず、上述した電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれにバインダー樹脂、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷法に適合するように $10^3 \sim 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度であることが好ましい。同様に、インターコネクタ用ペーストも、上述した

粉末材料にバインダー樹脂等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述したものと同じである。

次に、スクリーン印刷法によって基板 1 上の複数の位置に電解質ペーストを塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥を行うことにより、所定間隔 S をおいて配置された複数の矩形状の電解質 3 を形成する（図 7（a））。続いて、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により各電解質 3 上に帯状に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、燃料極 5 を形成する（図 7（b））。これに続いて、各電解質 3 上の燃料極 5 と対向する位置それぞれに、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、空気極 7 を形成する。こうして、複数の単電池セル C が形成される（図 7（c））。最後に、複数の単電池セル C を直列に接続するように、単電池セル C 間にインターコネクタ用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、インターコネクタ 9 を形成する。このとき、インターコネクタ 9 は、電解質 3 間の隙間 S を横断し基板 1 上を通過するように形成する。また、インターコネクタ 9 の端部に集電部 8 を形成する。以上の工程により、燃料電池が完成する（図 7（d））。なお、バインダー樹脂として感光性高分子を用いて複数個の単電池セルを形成する場合には、ペーストの塗布・乾燥後、マスクを用いて複数個のパターン状に露光し、未露光部を除去する工程を経てから焼結することにより、任意のパターン形状の複数個の単電池セルや電解質を得ることが可能となる。

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は、これに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記各実施形態で示した製造方法においては、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、ドクターブレード法、スプレーコート法、リソグラフィ法、泳動電着法、ロールコート法、ディスペンサーコート法、CVD、EVD、スパッタリング法、転写法等の印刷方法等、その他一般的な印刷法を用いることができる。また、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他一般的なプレス工程を用いることもできる。

なお、上記のような印刷法等によって電解質を形成する場合には、基板 1 と電解質 3 との間に、両者の熱膨張係数の中間の値を示す接着材料からなる応力緩和

層を介在させることが好ましい。こうすることで、両者の膨張係数の相違から、焼結時において電解質に割れが生じるのを防止することができる。

さらに、これ以外にも、板状、シート状の電解質を準備し、これを接着剤等を介して基板に貼り付けることで、燃料電池を構成することもできる。この場合、
5 特に第3実施形態に係る燃料電池を形成する場合には、単電池セルごとに所定の大きさの複数の電解質を基板に貼り付けることで燃料電池を形成することができる。或いは、電解質を貼り合わせた後に、切削によって電解質を切断し、単電池セルごとに分離することもできる。例えば、図8に示すように、電解質3を貼り
10 合わせ、両電極5、7を形成した後（図8（a））、切削によって電解質3を貫通し基板1まで達する溝Vを形成することによって電解質3を分離し、複数の単電池セルCを形成することもできる（図8（b））。

また、上記各実施形態では、基板1の一方面にのみ電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成しているが、図9に示すように、基板1の他方面にも同様に電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成することもできる。なお、図9（a）～図
15 9（c）は、上記第1～第3実施形態に対応している。このときの製造方法としては、例えば基板1の一方面に電解質3、燃料極5、及び空気極7をそれぞれ形成する各工程において、基板1の他方面にも電解質、燃料極、及び空気極をそれぞれ同様に形成し、基板1の両面に同じ形態の電池を形成する。こうすることで、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

20 また、上記説明では、複数の電極体Eまたは単電池セルCをインターコネクタ9によって直列に接続しているが、並列に接続することもできる。例えば、第1実施形態の場合には、図10（a）に示すように、2個の電極体Eの燃料極5同士、及び空気極7同士をインターコネクタ9によって接続することができる。或
25 いは、図10（b）に示すように、直列接続と並列接続とを混在させることができる。このような組み合わせにより、所望の電圧、電流を取り出すことが可能となる。なお、複数の電極体Eを用いず、1個の電極体Eで燃料電池を構成することができるのは勿論である。

また、隣接する電解質3の間に隙間を形成してもよく、図11に示すように、電解質3間の隙間Sに絶縁膜10を配置することもできる。これにより、隣接す

る電解質 3 が絶縁膜 10 によって仕切られ、単電池セル C 間の電氣的な分離がより確実になるとともに、インターコネクタ 9 での接続が容易になる。したがって、単電池セル C 間に燃料電池が形成されるのをより確実に防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

- 5 この場合、絶縁膜 10 は、セラミックス系材料で形成することが好ましく、例えばアルミナ系、またはシリカ系セラミックス材料を使用することができる。また、この絶縁膜 10 を構成するセラミックス材料粉末の粒径は、上記電解質等と同様に、通常 10 nm ~ 100 μ m であり、好ましくは 100 nm ~ 10 μ m である。また、この絶縁膜 10 は、上記セラミックス材料の粉末を主成分として、
- 10 バインダー樹脂、有機溶媒などを適量加えて使用される。そして、焼結後の膜厚は、電解質等と同様に、1 μ m ~ 500 μ m となるように形成するが、10 μ m ~ 100 μ m とすることが好ましい。

- また、上記各実施形態では、各電極を帯状に形成し、燃料極と空気極とが交互に並ぶように配置しているが、各電極の形状は、上記説明のごとく帯状に限定さ
- 15 れるものではなく、次のように構成することもできる。図 12 及び図 13 に示すように、この燃料電池では、24 個の電極体 E を備えており、これら電極体 E はインターコネクタ 9 によって接続されている。

- 各電極体 E は、燃料極 5 と空気極 7 とからなり、矩形の空気極 7 の周囲に所定間隔をおいて枠形の燃料極 5 が配置されている。燃料極 5 の外形は空気極 7 に合
- 20 わせて矩形状になっている。このとき、燃料極 5 と空気極 7 との間隔は、例えば 1 ~ 1000 μ m であることが好ましく、10 ~ 500 μ m であることがさらに好ましい。また、燃料極 5 及び空気極 7 上には電流を取り出すための集電部 51, 71 がそれぞれ形成されている。そして、燃料極 5 の集電部 51 と、これと隣接する電極体 E の空気極 7 の集電部 71 とがインターコネクタ 9 によって接続さ
- 25 れ、各電極体 E は直列に接続されている。なお、隣接する電極体 E 間の間隔は、例えば 10 ~ 5000 μ m とすることが好ましく、1000 ~ 3000 μ m とすることがさらに好ましい。

インターコネクタ 9 は、図 13 に示すように形成されている。同図に示すように、各インターコネクタ両端の集電部 51, 71 間の区間（交差区間）において

は、燃料極 5、空気極 7 及び電解質 1 上に絶縁層 11 が形成されており、この絶縁層 11 上にインターコネクタ 9 が形成されている。これにより、インターコネクタ 9 は燃料極 5 上を通過しつつこれと短絡しないようになっている。

5 以上のように構成することにより集積化が容易になり、その結果、高い発電出力を得ることができる。なお、燃料極及び空気極の形状は、上記のように矩形でなくてもよく、例えば円形や多角形状に形成されていてもよい。

さらに、第 3 実施形態では、基板 1 の上面に電解質 3 を形成しているが、次のように形成することもできる。すなわち、図 14 に示すように、この燃料電池では、基板 1 の一方面に、2 つの平面視矩形状の凹部 11 が形成されており、各凹部 11 には、各単電池セル C の電解質 3 がそれぞれ充填されている。これにより、各電解質 3 は、凹部 13 間の壁 14 によって仕切られた状態になっている。このとき、各凹部 13 の深さは、 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ であることが好ましい。これは、 $5\mu\text{m}$ よりも小さくなると、凹部 13 内からはみ出さないように電解質 3 を配置するのが難しくなるからであり、 5mm より大きくすると電解質 3 において電池反

10 応に寄与しない部分が多くなり、コストが高くなるからである。

この燃料電池では、各単電池セル C の電解質 3 が、基板 1 に形成された各凹部 13 にそれぞれ配置されているため、各電解質 3 は各凹部 13 間に形成される壁 11 によって仕切られた状態となる。したがって、隣接する単電池セル C 間においては、電解質 3 が非接触状態となるため、従来例のように隣接する電極間に存在する電解質が酸素イオンの経路となって起電力が減少する可能性を低減することができる。その結果、高い出力を得ることができる。

20

なお、上記実施形態におけるインターコネクタは、各図面において各電極の側面に接するように説明がなされているが、インターコネクタの端部が各電極の上面に掛かるように構成されていても構わないものである。

25 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例 1)

実施例 1 として図 15 に示す固体酸化物形燃料電池を作成する。図 15 (a) は実施例 1 に係る燃料電池の平面図、図 15 (b) はその断面図である。電解質材料として GDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$) 粉末 ($0.05 \sim 5\mu\text{m}$ 、平均粒径

0.5 μm) を使用し、これにセルロース系バインダー樹脂を少量混合し、95 : 5 の重量比となる電解質ペーストを作製した。電解質ペーストの粘度は、溶剤にて希釈することでスクリーン印刷法に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度とした。

- 5 また、燃料極材料として NiO 粉末 (0.01 ~ 10 μm 、平均粒径 1 μm)、SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) 粉末 (粒径 0.01 ~ 10 μm 、平均粒径 0.1 μm) を重量比で 7 : 3 となるように混合した後、セルロース系バインダー樹脂を添加して、上記混合物の割合が 80 重量%となる燃料極ペーストを作製した。つまり、上記混合物と、バインダー樹脂との重量比が 80 : 20 となるようにした。燃料極ペーストの粘度は、溶剤にて希釈することでスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度とした。

- 15 続いて、空気極材料として SSC ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$) 粉末 (0.1 ~ 10 μm 、平均粒径 1 μm) を使用し、セルロース系バインダー樹脂を添加して、上記粉末の割合が 80 % となるように空気極ペーストを作製した。つまり、SSC 粉末と、バインダー樹脂との重量比が 80 : 20 になるようにした。空気極ペーストの粘度は、燃料極と同様に、溶剤にて希釈しスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度とした。また、基板 1 には、厚みが 1 mm で 10 mm 角のアルミナ系基板を使用した。

- 20 次に、基板 1 上に上述した電解質ペーストをスクリーン印刷法によって 10 mm 角の大きさに塗布した後、130℃で15分間乾燥し、続いて1500℃で10時間焼結することで、焼結後の厚みが200 μm となる電解質 3 を形成した。そして、燃料極ペーストをスクリーン印刷法によって幅 500 μm 、長さ 7 mm となるように塗布した。そして、130℃で15分間乾燥した後、1450℃で1時間焼結し、焼結後の厚みが30 μm となる燃料極 5 を形成した。続いて、上記電解質 3 の同一面上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。このとき、空気極ペーストが、幅 500 μm 、長さ 7 mm、燃料極との間隔 500 μm となるように塗布した。そして、燃料極と同様に、130℃で15分間乾燥した後、1200℃で1時間焼結することで、焼結後の厚みが30 μm となる空気極 7 を形成した。以上の工程によって1個の電極体を備えた固体酸化物形

燃料電池を製造した。

- こうして製造された実施例 1 に対して、次のような評価実験を行った。すなわち、メタンと酸素との混合ガスを 800°C で導入し、 $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$ の反応を起こさせることで、燃料極 5 である酸化ニッケルを還元処理し、
- 5 電流－電圧特性の評価を行った。なお、還元処理を行うには、上記混合ガスの代わりに水素ガスを導入してもよい。

その結果、実施例 1 では $65 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の最大出力密度を得ることができ固体酸化物形燃料電池を得られることが確認された。

(実施例 2)

- 10 次に、実施例 2 について説明する。実施例 1 との相違点は、電解質と基板との間に応力緩和層を介在させている点である。この実施例 2 では、GDC と Al_2O_3 粉末 ($0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、平均粒径 $3 \mu\text{m}$) とを、50 : 50 の重量比で混合し、応力緩和層用ペーストとした。この応力緩和層用ペーストの粘度は、溶剤で希釈することによりスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度とした。
- 15 その他の材料については、実施例 1 と同じであるので、詳しい説明は省略する。

作成方法としては、まず、基板上に応力緩和層用ペーストを塗布厚み $30 \mu\text{m}$ となるように塗布後、 130°C で 15 分間乾燥した。その後は、上記実施例 1 と同様に、電解質、燃料極及び空気極を、この順で形成した。

- 20 以上のようにして形成された燃料電池は、応力緩和層がないものと比較して、薄膜の電解質に割れが発生するのを防止することができる。また、電池性能としては、実施例 1 と同じ、 $65 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の最大出力密度を得た。

(実施例 3)

- 実施例 3 として図 16 に示す固体酸化物形燃料電池を作成する。基板、電解質
- 25 、及び各電極を形成する材料は実施例 1 と同様である。単電池セル間を接続するインターコネクタ、及び集電部用の材料としては、Au 粉末 ($0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$) を使用し、これにセルロース系バインダー樹脂を混合してインターコネクタ用及び集電部用ペーストを作製した。インターコネクタ用ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。

次に、基板 1 上に上述した電解質ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、複数の矩形状の電解質を形成する。このとき、 9×4.2 mm 角の大きさの 2 つの電解質が、 0.6 mm の隙間をあけ、基板縁部からの距離が 0.5 mm となるように、電解質ペーストをパターンニングした。その後、 130°C で 15 分間乾燥した後、 1500°C で 10 時間焼結し、焼結後の厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ となる電解質 3 を形成した。次に、スクリーン印刷法によって、各電解質 3 上に燃料極ペーストを塗布した。このとき、幅 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 7 mm、塗布厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の燃料極 5 が各電解質 3 上に形成されるように、燃料極ペーストを塗布した。そして、 130°C で 15 分間乾燥した後、 1450°C で 1 時間焼結し、焼結後の厚みを $30\text{ }\mu\text{m}$ とした。続いて、上記各電解質 3 の同一面上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。このとき、幅 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 7 mm、塗布厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ 、燃料極 5 との間隔 $500\text{ }\mu\text{m}$ である空気極 7 が各電解質 3 上に形成されるように空気極ペーストを塗布した。そして、燃料極 5 と同様に、 130°C で 15 分間乾燥した後、 1200°C で 1 時間焼結した。焼結後の厚みは $30\text{ }\mu\text{m}$ とした。

続いて、インターコネクタ用ペーストをスクリーン印刷法で塗布し（幅 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ ）、上記単電池セル C を図 16 に示すように直列に接続し、電池の両端の電極に集電部 8 を形成した。こうして、実施例 3 に係る固体酸化物形燃料電池を製造した。

また、この実施例 3 と対比する比較例 1 を次のように製造した。すなわち、比較例 1 では、 10×10 mm の大きさで厚みが 1 mm の電解質を準備し、これを基板として用いた。そして、この電解質上に、実施例 3 と同様の寸法及び間隔で燃料極及び空気極を 2 個ずつ形成し、インターコネクタで直列に接続した。また、単電池セルが 1 個の比較例 2 も作成しておいた。

こうして製造された実施例 3 及び比較例 1 に対して、次のような評価実験を行った。すなわち、メタンと酸素との混合ガスを 800°C で導入し、 $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$ の反応を起こさせることで、燃料極 5 である酸化ニッケルを還元処理し、電流-電圧特性の評価を行った。なお、還元処理を行うには、上記混合ガスの代わりに水素ガスを導入してもよい。

その結果、単電池セルの1個の比較例2の起電力は610mVであるのに対して、単電池セルを2個有する実施例3の起電力は1190mVであった。一方、電極を2組有する比較例1では、900mVの起電力が得られた。以上の結果から、比較例1は内部短絡現象により、比較例2で得られる起電力の2倍とはなっていないことが分かる。これに対して、実施例3では、電解質を所定間隔をおいて配置していることから、内部短絡現象が低減され、比較例2の約2倍の起電力が得られることが分かる。

(実施例4)

実施例4では、図16に示す燃料電池において、各単電池セル間に絶縁膜を配置した。これにより、図17に示すように、隣接する電解質3が絶縁膜10によって仕切られ、単電池セルC間の電氣的な分離がより確実になるとともに、インターコネクタ9の接続も容易でしかも確実なものとすることができる。したがって、単電池セルC間に燃料電池が形成されるのをより確実に防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

この場合、絶縁膜10は、セラミックス系材料で形成することが好ましく、例えばアルミナ系、またはシリカ系セラミックス材料を使用することができる。また、この絶縁膜10を構成するセラミックス材料粉末の粒径は、上記電解質等と同様に、通常10nm~100 μ mであり、好ましくは100nm~10 μ mである。また、この絶縁膜10は、上記セラミックス材料の粉末を主成分として、バインダー樹脂、有機溶媒などを適量加えて使用される。そして、焼結後の膜厚は、電解質等と同様に、1 μ m~500 μ mとなるように形成するが、10 μ m~100 μ mとすることが好ましい。

電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペースト、及び基板は、実施例3と同様のものを準備した。また、単電池セル間を接続するインターコネクタ用及び集電部の材料としては、Au粉末(0.1~5 μ m、平均粒径2.5 μ m)を使用し、これにセルロース系バインダー樹脂を混合してインターコネクタ用及び集電部用ペーストを作製した。これにセルロース系バインダー樹脂を混合してインターコネクタ用ペーストを作製した。インターコネクタ用ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した 5×10^5 mPa \cdot sとした。さらに、絶縁膜を形成する絶縁

膜ペーストを作成した。これは、アルミナ粉末（粒径0.1～10 μ m）にセル
ローズ系バインダー樹脂を混合することで作成した。

次に、上記基板1上において両電解質3の間となる予定位置に、絶縁膜ペース
トを塗布し、1800℃でこのペーストを焼結して絶縁膜10を形成した。続い
5 て上記実施例3と同様に、電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成した。この
とき、電解質3は、絶縁膜ペーストを挟むように位置決めした。最後に、実施例
3と同様に、両単電池セルCをインターコネクタ9で直列に接続し、電池の両端
の電極に集電部8を形成した。こうして、実施例4に係る固体酸化物形燃料電池
を製造した。

10 この実施例4に対しても、実施例4と同様の実験を行った結果、実施例と同じ
性能を示した。

産業上の利用可能性

本発明により、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、
15 しかも高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 基板と、
当該基板の一方面に配置される電解質と、
当該電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極及び空気極からなる少なくとも1つの電極体と
を備えている、固体酸化物形燃料電池。
2. 前記基板の他方面に配置される電解質と、
当該電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極及び空気極からなる電極体と
をさらに備えている請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池。
3. 前記電極体が複数個配置されている、請求項1または2に記載の固体酸化物形燃料電池。
4. 前記複数の電極体を接続するインターコネクタをさらに備えている請求項3に記載の固体酸化物形燃料電池。
5. 前記電解質において、隣接する前記電極体の間には、これらを仕切る溝が形成されている請求項3または4に記載の固体酸化物形燃料電池。
6. 前記電解質は、隣接する前記電極体の間で分断されている請求項3または4に記載の固体酸化物形燃料電池。
7. 隣接する前記電解質の間には、絶縁材料が配置されている、請求項6に記載の固体酸化物形燃料電池。
8. 前記電解質は、印刷によって形成されている、請求項1から7のいずれかに

記載の固体酸化物形燃料電池。

9. 前記電解質は板状に形成されており、当該電解質が接着剤を介して前記基板に取り付けられている、請求項1から7のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

10. 前記溝は、前記電解質を貫通し前記基板にまで達している、請求項5に記載の固体酸化物形燃料電池。

11. 前記電極体は、一方の電極の周囲を所定間隔をおいて他方の電極が取り囲むように構成されている、請求項1から10のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

12. 電解質、燃料極及び空気極を有する単電池セルを複数個備えた固体酸化物形燃料電池であって、

前記複数の単電池セルを支持する基板とを備え、

前記各単電池セルの電解質は、所定間隔をおいて基板上に配置されている、固体酸化物形燃料電池。

13. 前記複数の単電池セルを接続するインターコネクタをさらに備えている、請求項12に記載の固体酸化物形燃料電池。

14. 前記電解質は、印刷によって形成されている、請求項12または13に記載の固体酸化物形燃料電池。

15. 前記電解質は板状に形成されており、当該電解質が接着剤を介して前記基板に取り付けられている、請求項12または13に記載の固体酸化物形燃料電池。

。

16. 前記基板は、セラミックス材料から構成されている、請求項1から15のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

Fig. 1

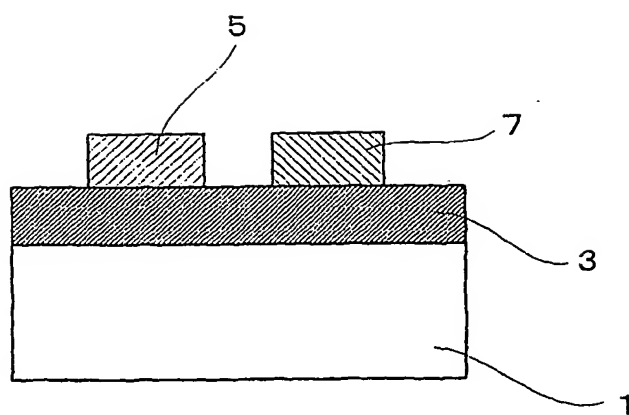


Fig. 2

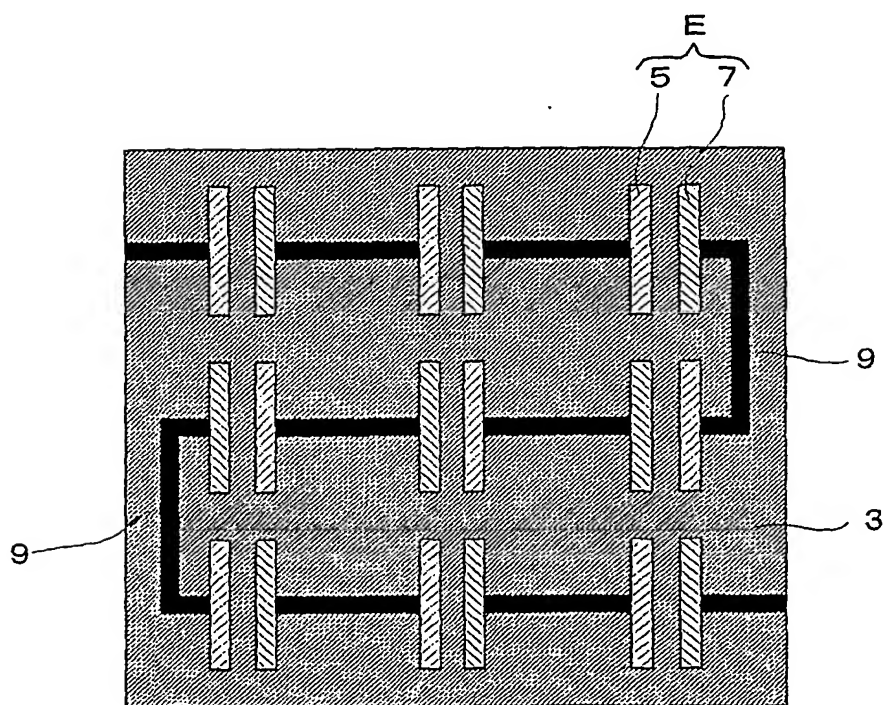


Fig. 3

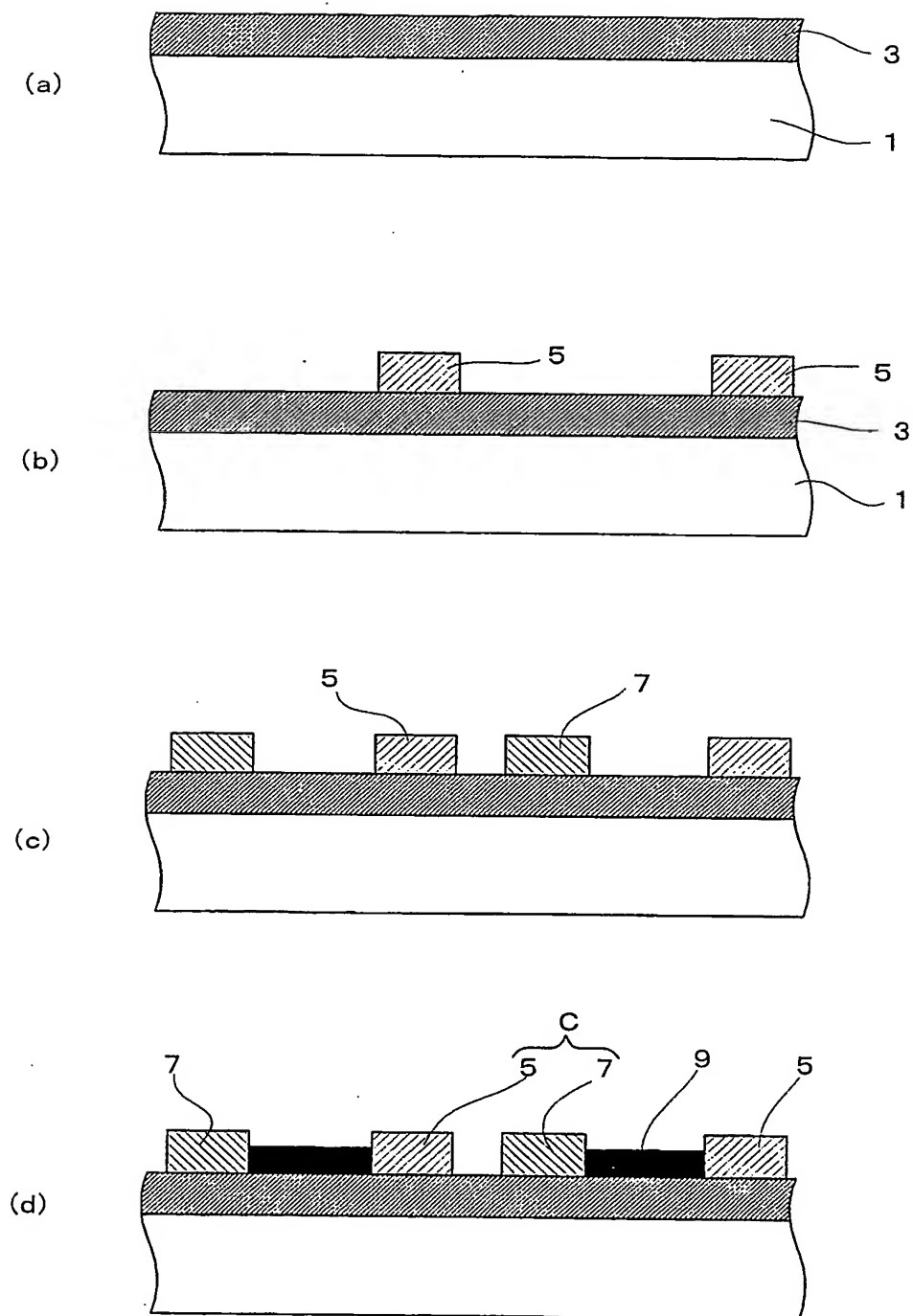


Fig. 4

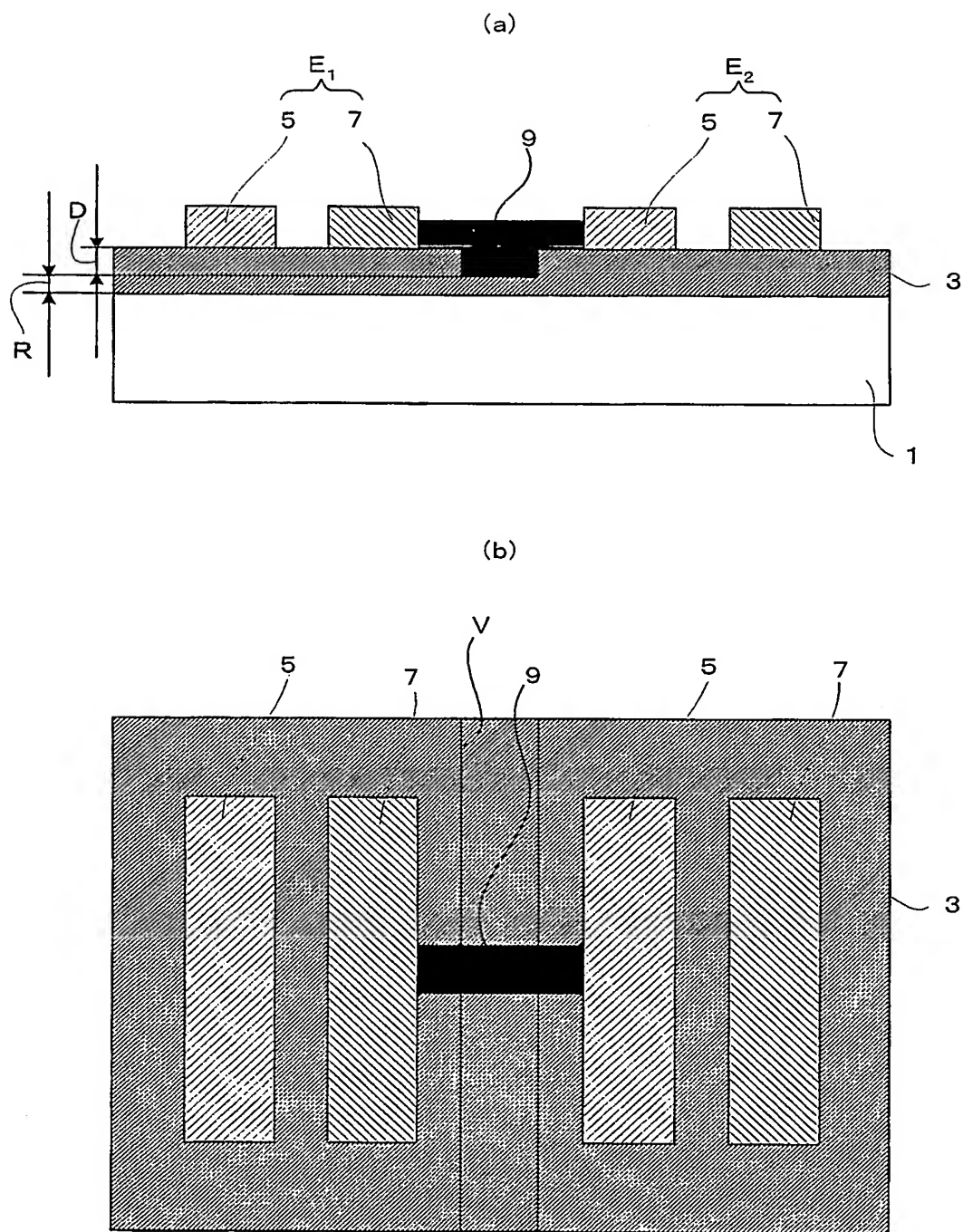


Fig. 5

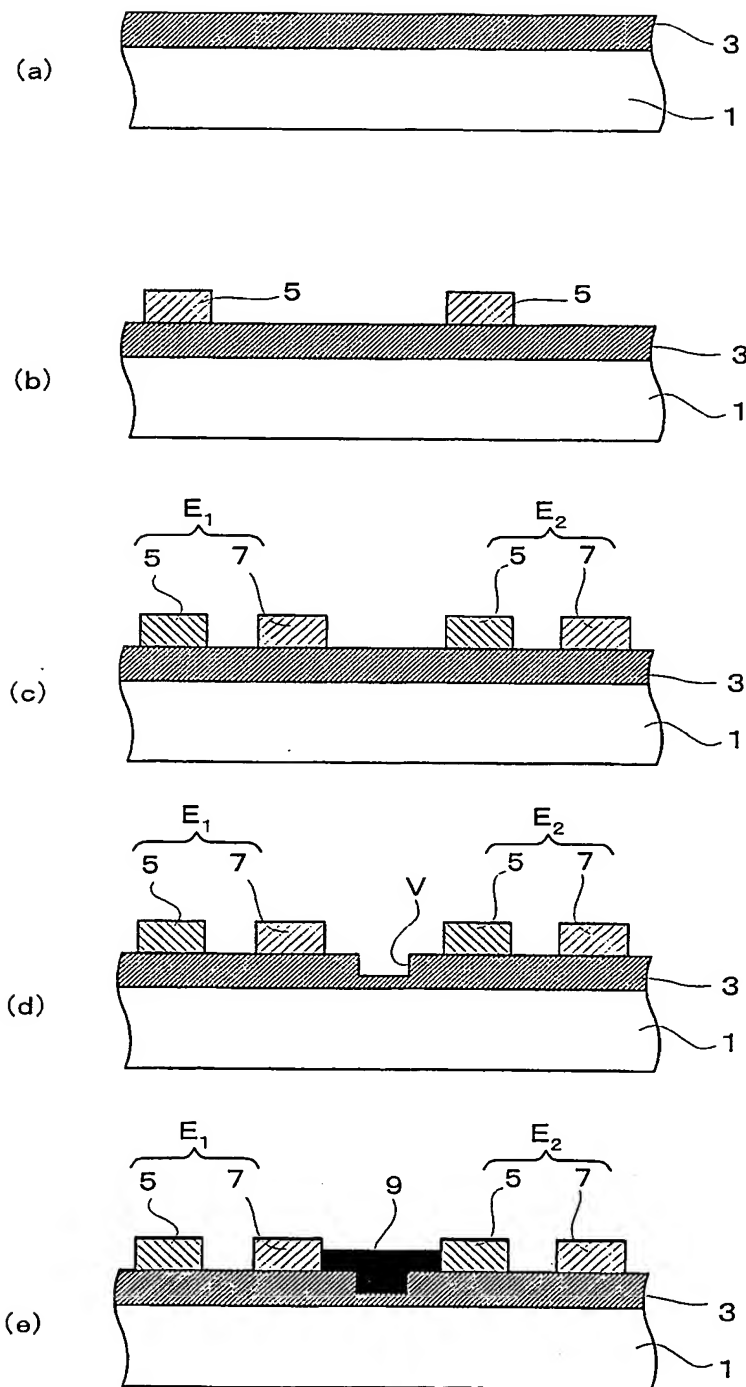


Fig. 6

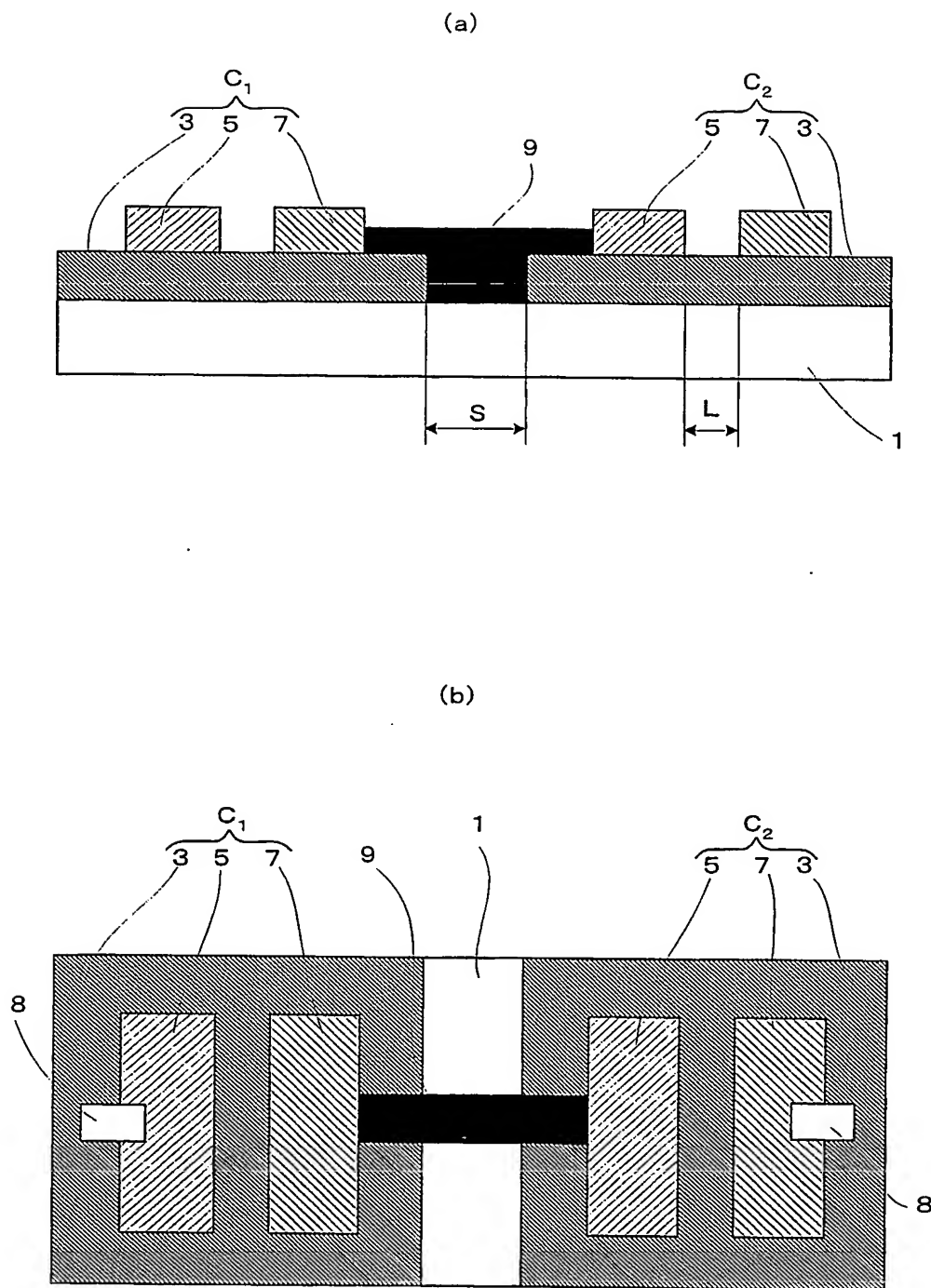


Fig. 7

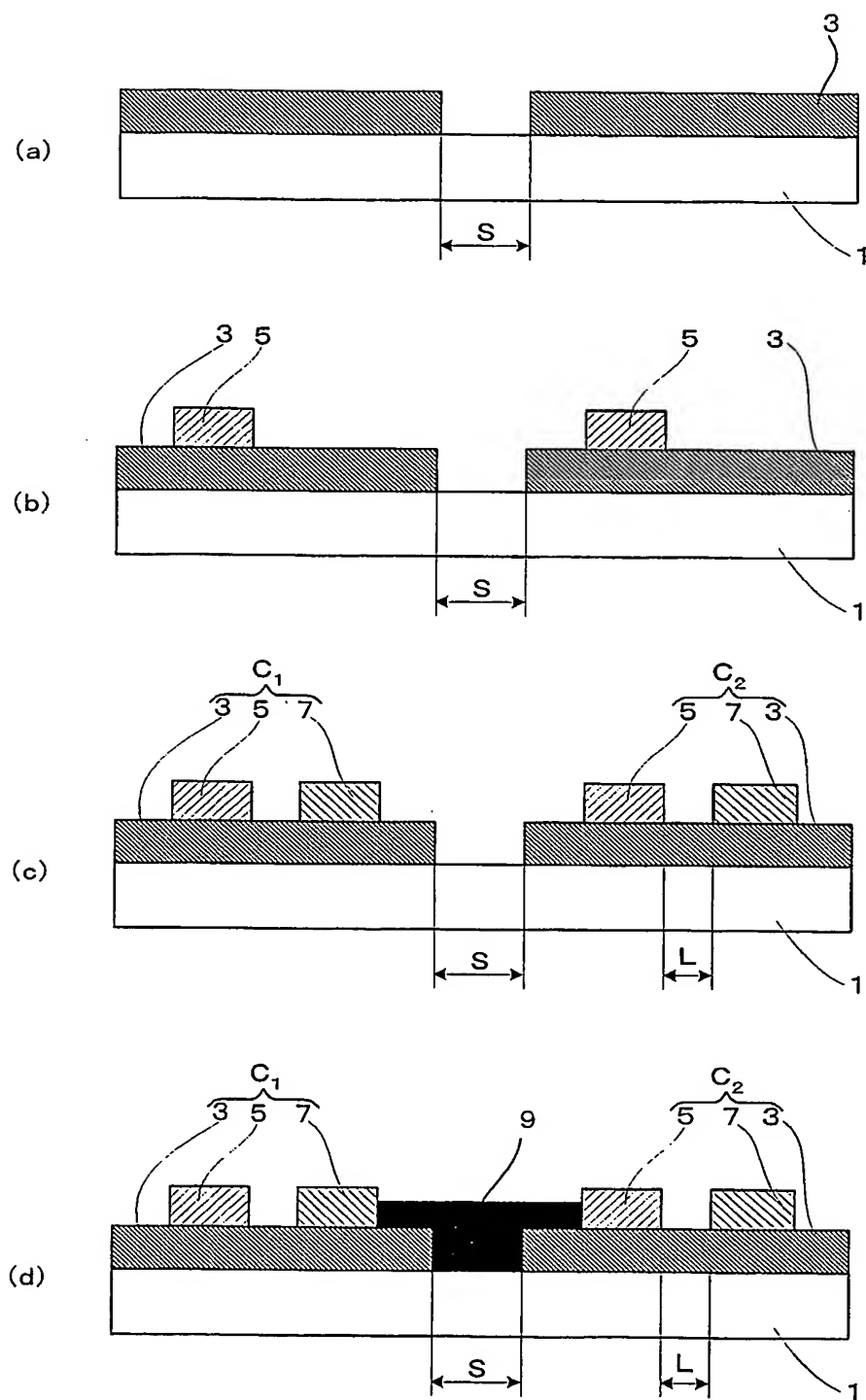


Fig. 8

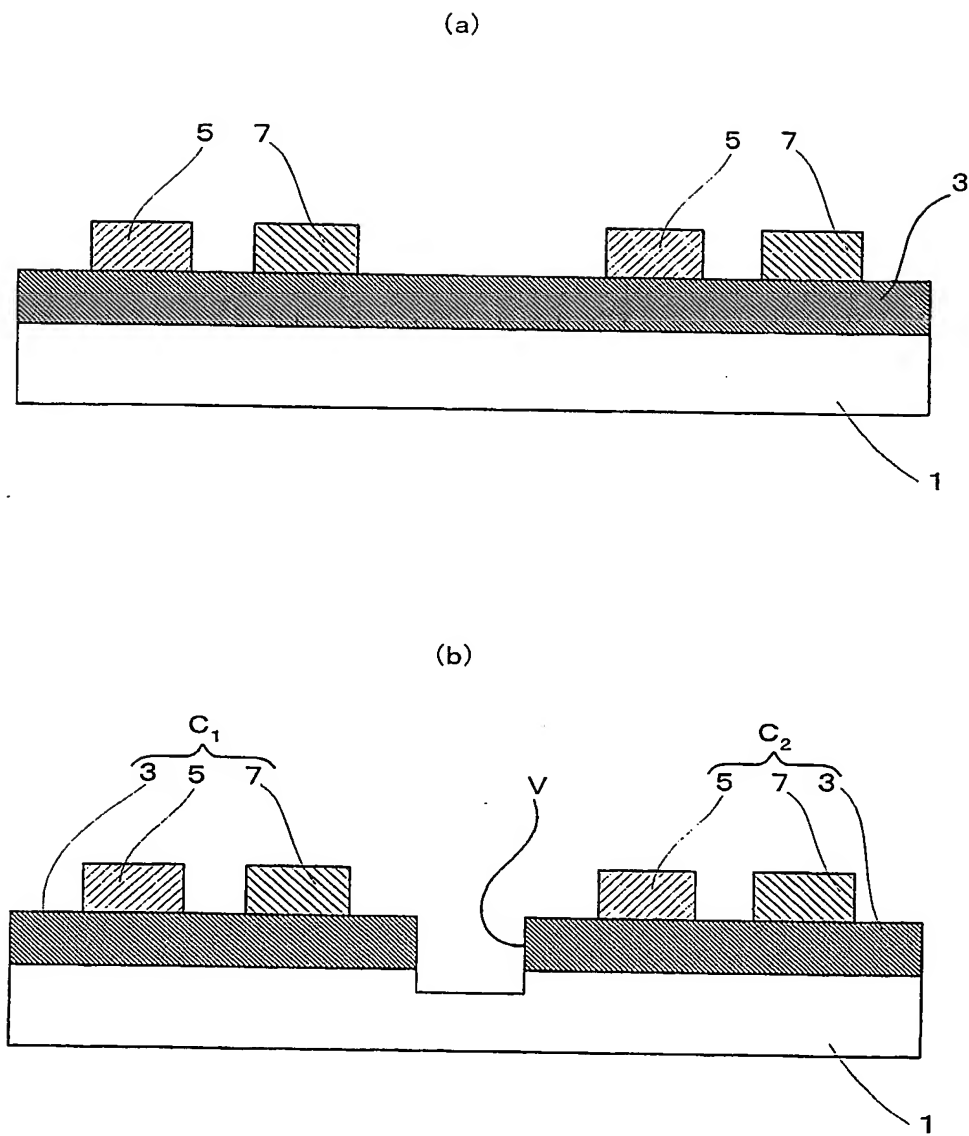


Fig. 9

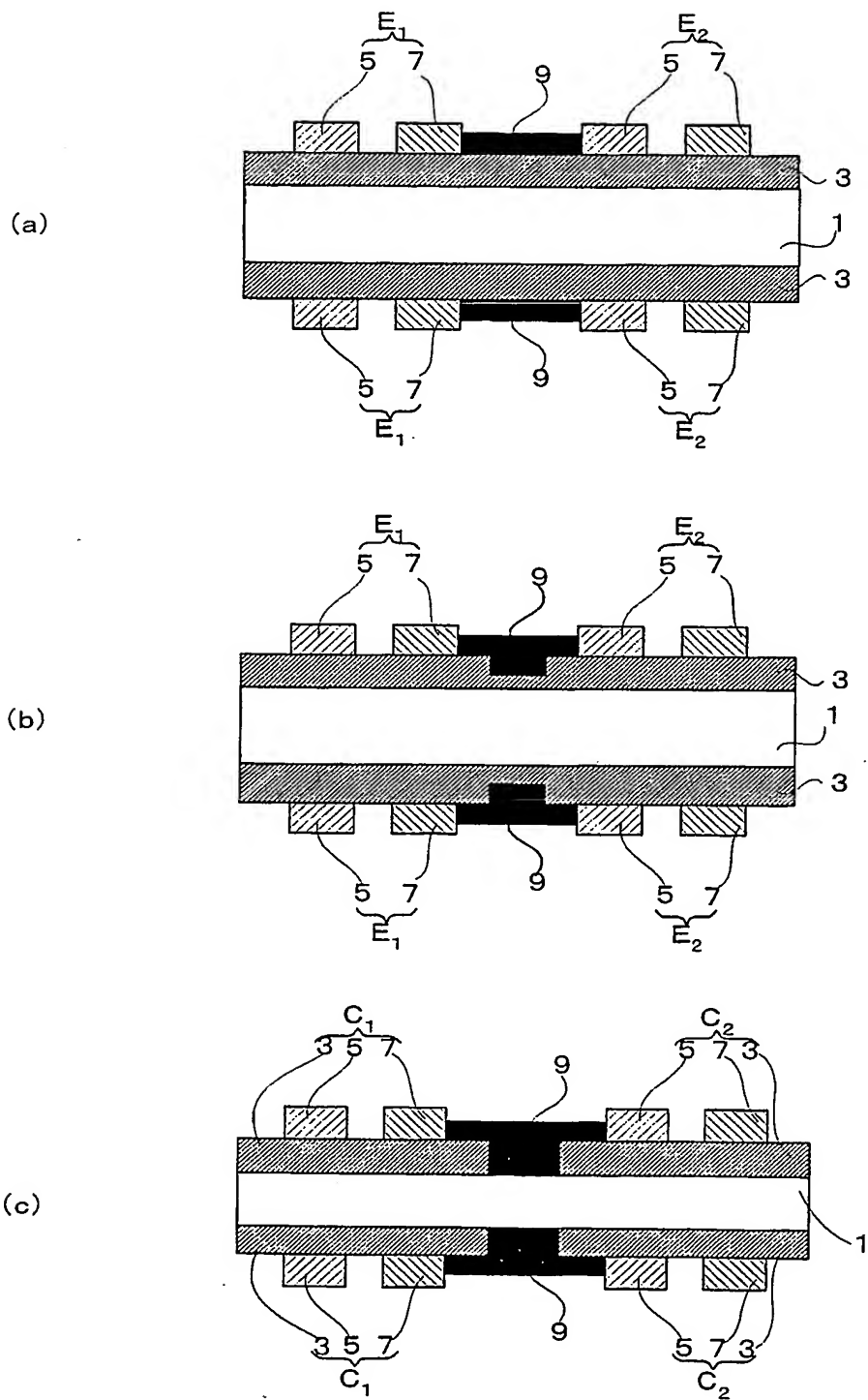


Fig. 10

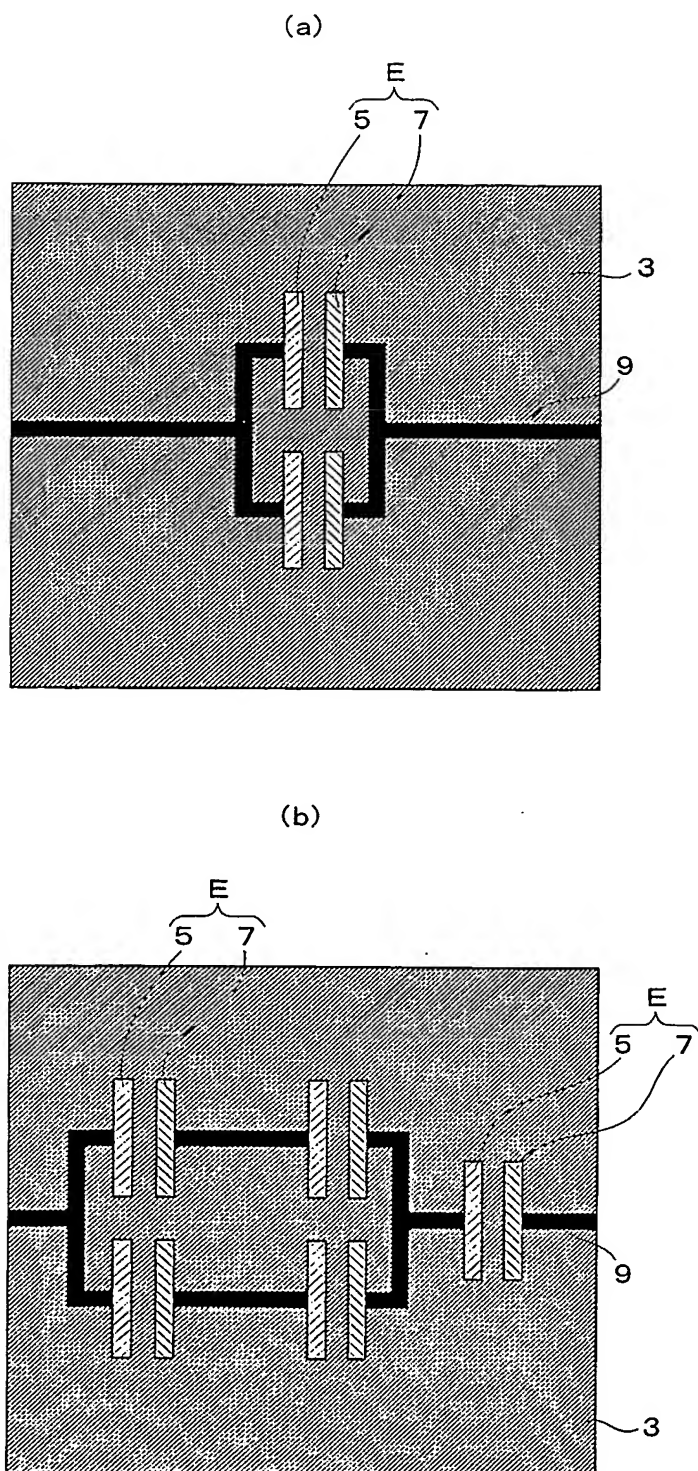


Fig. 11

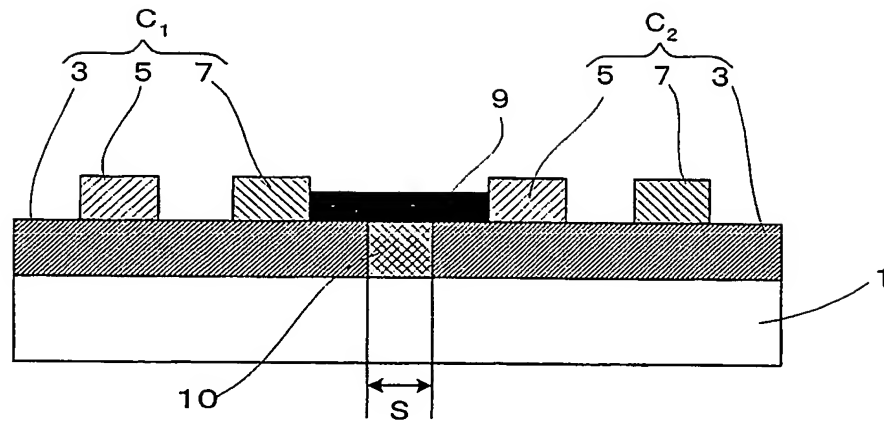


Fig. 12

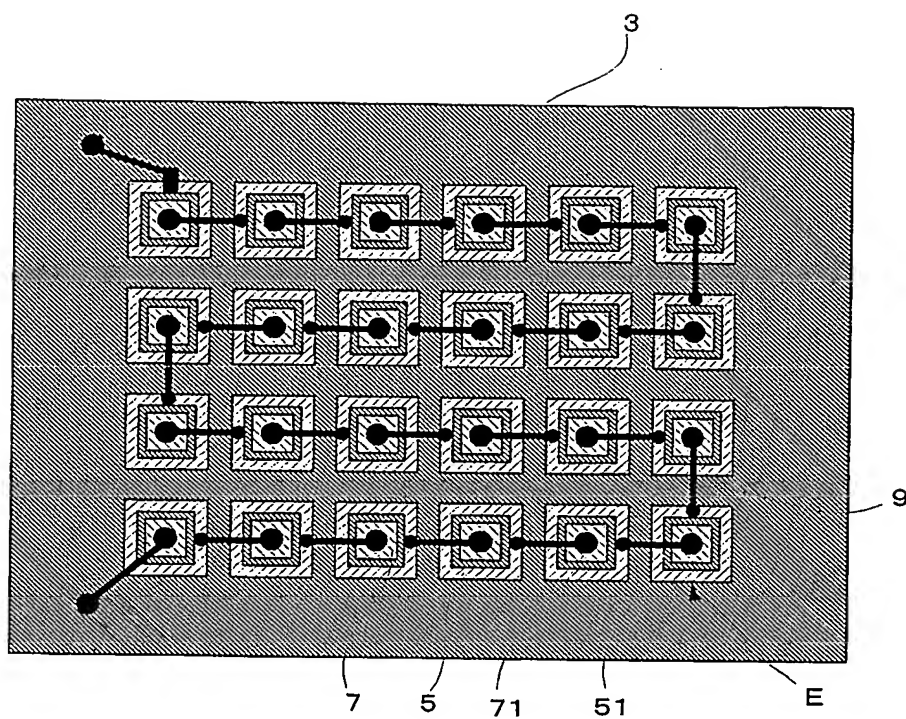


Fig. 13

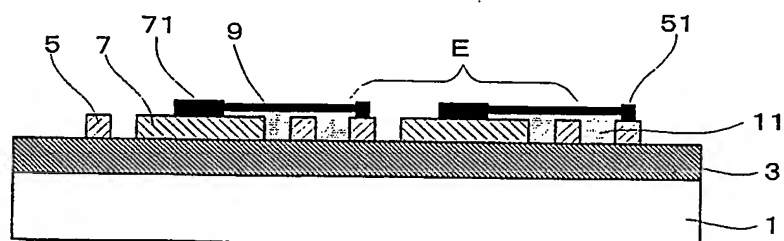


Fig. 14

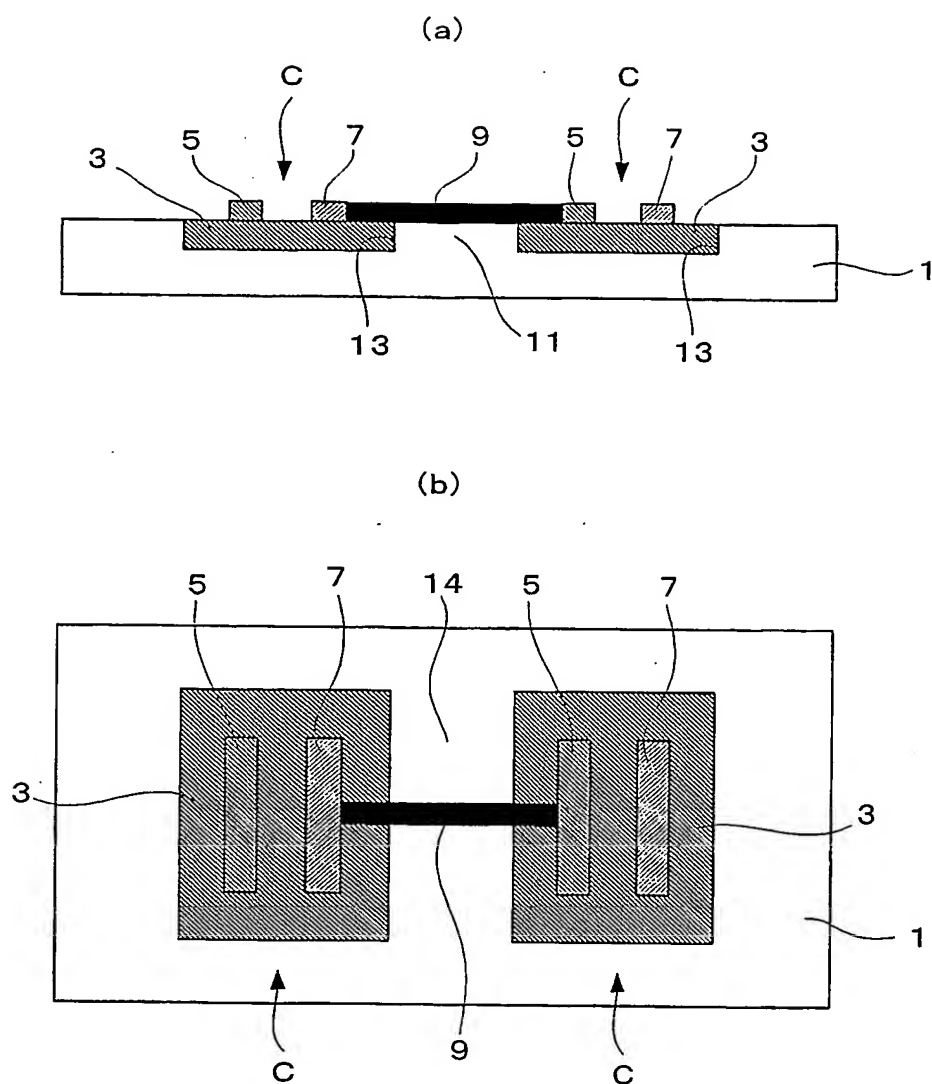


Fig. 15

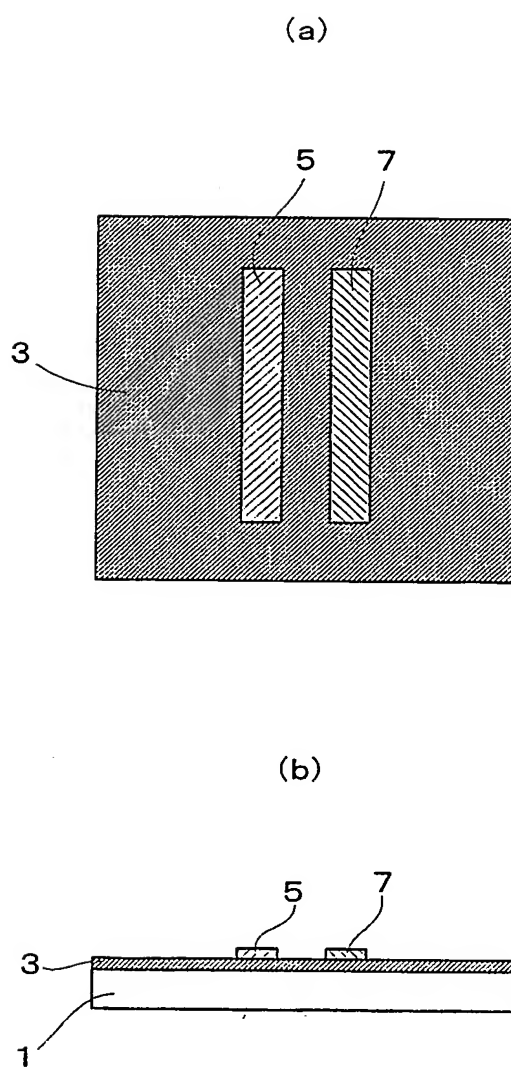


Fig. 16

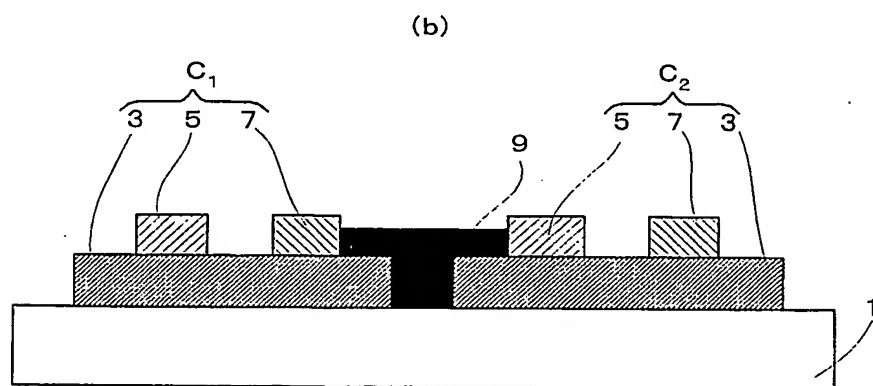
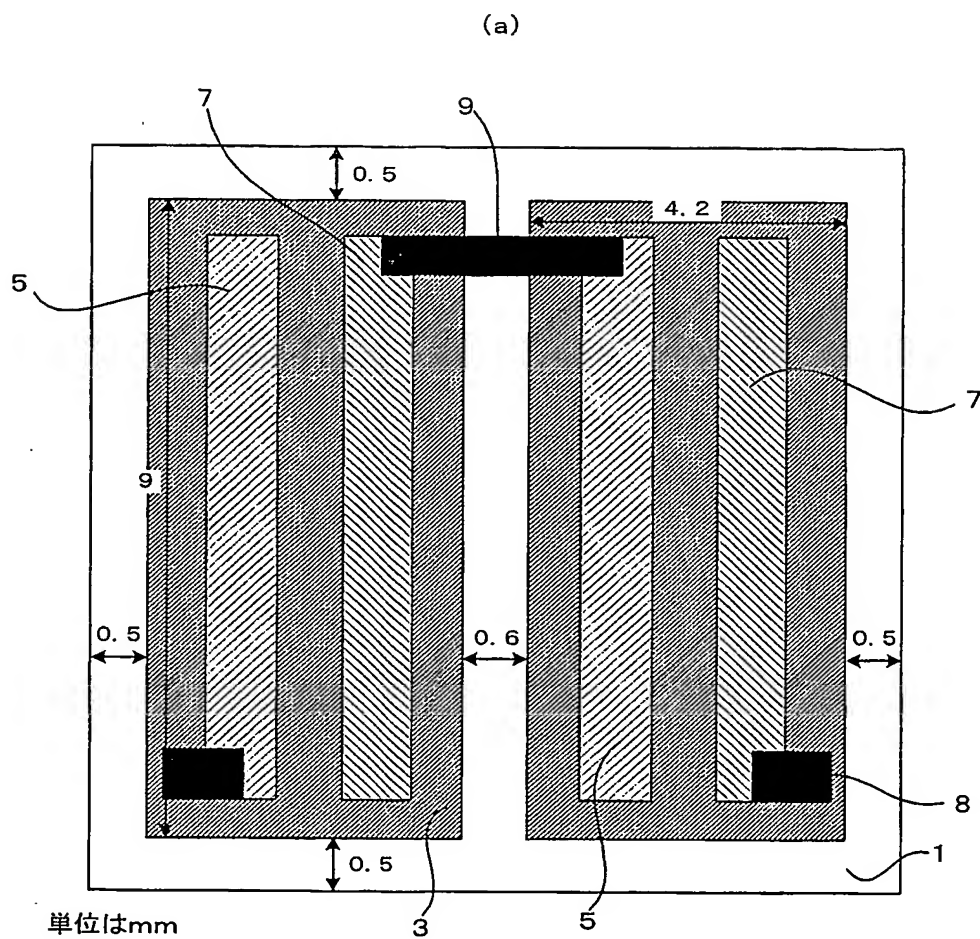
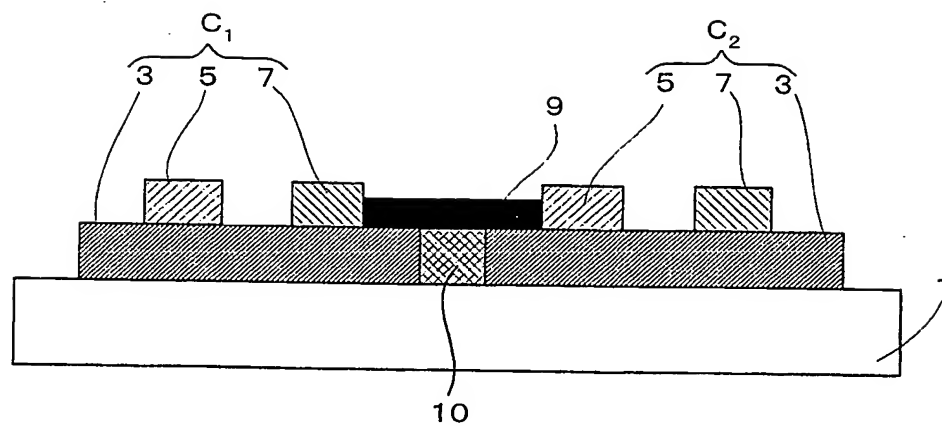


Fig. 17



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.